

WO91003060

Publication Title:

WO91003060

Abstract:

Abstract not available for WO91003060

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Stroke of Color, Inc.



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5 H01B 12/10, 13/00		(11) 国際公開番号 WO 91/03060	
A1		(43) 国際公開日 1991年3月7日 (07. 03. 1991)	
(21) 国際出願番号 POT/JP90/00680 (22) 国際出願日 1990年5月28日 (28. 05. 90) (30) 優先権データ 特願平1/219385 1989年8月25日 (25. 08. 89) JP 特願平2/1400 1990年1月8日 (08. 01. 90) JP 特願平2/12886 1990年1月23日 (23. 01. 90) JP 特願平2/60757 1990年3月12日 (12. 03. 90) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 古河電気工業株式会社 (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) (JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 三浦大介 (MIURA, Ohsuke) (JP/JP) 〒221 神奈川県横浜市神奈川区大口仲町211 神奈川寮 Kanagawa, (JP) 松本 要 (MATSUMOTO, Kaname) (JP/JP) 〒220 神奈川県横浜市西区宮ヶ谷34-5 古河電工社宅 Kanagawa, (JP) 田中靖三 (TANAKA, Yasuzo) (JP/JP) 〒231 神奈川県横浜市中区滝之上8-6 Kanagawa, (JP) 志賀章二 (SHIGA, Shoji) (JP/JP) 〒321 栃木県宇都宮市宿野町771-2 Tochigi, (JP)		(74) 代理人 弁理士 長門侃二 (NAGATO, Kanji) 〒105 東京都港区新橋4丁目25番6号 マスカビル5階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 OA, OH (欧州特許), DE (欧州特許), FI, FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, US. 添付公開書類 国際調査報告書 補正書	
(54) Title: SUPERCONDUCTIVE WIRE MATERIAL AND METHOD OF PRODUCING THE SAME			
(54) 発明の名称 超電導線材及びその製造方法			
(57) Abstract			
<p>A superconductive wire material used for superconductive magnets and a method of producing the same. Conventional superconductive wire materials cannot be used for the above application because of their low critical current densities (J_c). According to the invention, pinning centers consisting of a nonsuperconductive material are introduced into a superconductive material to greatly improve the density J_c of the superconductive wire utilizing the pinning effect and to solve the problems of long production time and high production cost inherent in the prior arts. The superconductive wire material having a greatly improved density J_c of the invention is suitable for superconductive magnets.</p>			

* 追って通知があるまで、出願日が1990年10月3日より前の国際出願におけるDEの指定は、先のドイツ民主共和国の領域を除く、ドイツ連邦共和国の領域において有効である。

(57) 要約

この発明は、超電導磁石などに使用する超電導線材及びその製造方法に関するものである。従来の超電導線材は、臨界電流密度（ J_c ）が低いために、前記用途に供するには不十分であった。この発明は、超電導物質中に、非超電導物質からなるピンニングセンターを導入することにより、そのピン止め効果によって超電導線材の J_c の大幅な向上を達成するとともに、従来法における製造時間が長いこと及び製造コストが高いことなどの問題も解決したものである。この発明の超電導線材は、 J_c が大幅に向上されたことから、超電導磁石用の線材として好適なものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	MG マダガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリ
BB バルバドス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	GR ギリシャ	NO ノルウェー
BJ ベナン	HU ハンガリー	PL ポーランド
BR ブラジル	IT イタリア	RO ルーマニア
CA カナダ	JP 日本	SD スーダン
CF 中央アフリカ共和国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SE スウェーデン
CG コンゴ	KR 大韓民国	SN セネガル
CH スイス	LI リヒテンシュタイン	SU ソビエト連邦
CM カメルーン	LK スリランカ	TD チャード
DE ドイツ	LU ルクセンブルグ	TG トーゴ
DK デンマーク	MC モナコ	US 米国

明 細 書

超電導線材及びその製造方法

技術分野

この発明は、超電導電磁石などに使用する超電導線材
5 及びその製造方法に関する。

背景技術

現在、各種素材からなる超電導線材の実用化が盛んである。この実用化を更に押し進める上で、線材に流しうる電流の大きさを高めること、即ち、臨界電流密度(J_c)
10 を上げることが一つの重要な課題となっている。

J_c を上げる一つの方法として、超電導線材のコイルにより発生する磁場内で、前記超電導線材中に侵入する磁束を線材内で捕らえる方法がある。これをピン止めといい、ピン止めの効果を有するものをピンニングセンター
15 と呼んでいる。

従来、合金超電導線材においては、最終線引きの際に熱処理することにより、析出する常電導析出物や加工歪みをピンニングセンターとして利用している。

また、化合物超電導線材におけるピンニングセンター
20 は、通常は結晶粒界であることが知られている。この化合物超電導線材のピンニングセンターは、例えば、第5A図乃至第5E図に示す製造方法により説明される。第5A図に示すようにNb又はNb合金のインゴット41を、第5B図に示すようにブロンズ(Sn含有)管42に埋

め込み、加工して六角形の素線 4 3 を得る（第 5 C 図参照）。次に、第 5 D 図に示すように素線 4 3 を多数本集束し、再度ブロンズ（S n 含有）管 4 4 に埋め込む。そして、第 5 E 図に示すような線引き加工後、熱処理して

5 金属間化合物層（N b₃ S n 層）を生成させ、超電導線材とするものである。この超電導線材の金属間化合物層は多結晶体であり、断面組織は例えば第 5 F 図に示すように N b₃ S n 4 5 の結晶粒と結晶粒界 4 6 とが存在するものである。

10 ところで、このような化合物超電導線材の J_c を向上させるためには、結晶粒界のサイズや密度又は粒界の汚れ具合を制御し、強いピンニング点を導入する方法が一般的である。従来は、熱処理の温度及び時間又は N b コア若しくはマトリックス中に T a、T i、H f、G a など

15 の第三元素を添加して粒界をよりダーティにすることにより上記パラメーターの制御がなされている。

合金超電導線材において、ピンニングセンターを有効に作用させてピン止め効果を向上させるためには、そのサイズ、配置などが重要な要素となる。しかし、熱処理

20 によりピンニングセンターを導入したり、加工歪みを利用したりする方法では、常電導析出物や歪みのサイズ及びそれらの間隔を適切に制御することは極めて困難である。更に、線材の最終加工の際に熱処理を数回繰り返す必要があるため、製造時間が長くなり、多くの工数を必

要とするなどの問題がある。

また、化合物超電導線材において、結晶粒界をピンニングセンターとすると、ピンニング力 (F_p) は印加磁場 (B) との間に、

5 次式: $F_p \propto (1 - B/B_c)^2$ (式中 B_c は臨界磁場を表す)

で示される関係を有することが知られている。即ち、印加磁場の強さが臨界磁場に近づくとピンニング力は急激に小さくなり、 J_c は高磁場で減少するという問題がある。

10

この発明は、上述した事情に基づいてなされたもので、その目的とするところは、ピン止め効果等を増大させ、 J_c が大幅に向上した各種超電導物質からなる超電導線材及びその製造方法を提供することである。

15 発明の開示

この発明は、複数本の超電導素線からなるフィラメントを有する超電導線材において、前記フィラメント内部に非超電導物質からなるピンニングセンターを有することを特徴とする超電導線材を提供する。

20 この発明の超電導線材は、合金系、化合物（金属間化合物）系超電導線材又は酸化物系高温超電導線材のいずれも含むものである。

この発明の超電導線材を合金系超電導線材とする場合には、フィラメントを形成する超電導素線を合金系超電

導物質から形成する。

合金系超電導線材においては、ピンニングセンターはフィラメントの長手方向に沿って超電導素線に埋設された非超電導物質の線材から形成する。

- 5 非超電導物質の線材の径は0.5～500nmが好ましい。また、フィラメント中の非超電導物質の部分の割合は40%以下であることが好ましい。非超電導物質の線材の径が0.5nm未満の場合には、ピンニングセンターとしては小さすぎるためピン止め効果が低下してJ_cの
10 向上が期待できなくなり、500nmを超える場合には、磁束格子とのマッチングが悪くなく、また、フィラメント中の非超電導物質の部分の割合が40%を超えるとフィラメントの超電導電子密度が減少してしまい、やはりJ_cの向上が期待できなくなるため好ましくない。

- 15 合金系超電導線材は、超電導素線の長手方向に沿って非超電導物質の線材を埋設し、非超電導線材を埋設した超電導素線を複数本集束し、この束に縮径加工を施してフィラメントを得た後、前記フィラメントを更に複数本集束して縮径加工を施す方法により製造することができる。
20 また、合金系超電導線材は、超電導素線の長手方向に沿って非超電導物質の線材を複数本埋設し、これに縮径加工を施してフィラメントを得た後、前記フィラメントを更に複数本集束して縮径加工を施す方法により製造することができる。

この製造方法においては、非超電導物質の線材の径が
0.5 ~ 500 nmであることが好ましい。非超電導物質
の線材の径が0.5 nm未満ではピンニングセンターとし
て小さすぎ、磁束格子がピン止めされ難いために J_c の
5 向上が期待できなくなり、500 nmを超えると磁束格
子とのマッチング効果が低下し、やはり J_c の向上が期
待できなくなるために好ましくない。

このような製造方法によれば、フィラメント内部に導
入する非超電導物質からなるピンニングセンターの大き
10 さ、種類、形状、間隔及び配置を、線材の使用目的、例
えば磁場の大きさに合わせて設計の段階で自由に制御で
きる。このために磁束格子とのマッチングを良好にし、
要素的ピン力を有効に発揮させ、これを増加させること
により、 J_c の大幅な向上を達成することができる。そ
15 の他、一切熱処理をしないため、製造時間の短縮及び製
造コストの低減という効果も有する。

また、合金系超電導線材においては、ピンニングセン
ターとなる非超電導物質の線材の断面形状を長円形にす
ることができる。

20 この断面形状は、前記非超電導物質の線材の短軸が
100 nm以下の長円形にすることができる。

前記ピンニングセンターの長円形断面のアスペクト比
(長軸の長さ/短軸の長さ)は2以上であることが好ま
しい。このアスペクト比が2未満であると、サーフェス

ピンニング効果が不十分となるために好ましくない。

このようにピンニングセンターの断面形状を、所定の長円形にすることにより、サーフェスピンニング効果を積極的に利用し、 J_c を向上させることができる。

- 5 このような非超電導物質の線材の断面が長円形の合金系超電導線材は、上記の方法により合金系超電導線材を製造した後、圧延処理することにより製造することができる。

- 10 以上の合金系超電導線材において、合金系超電導素線を形成する合金としては、公知の超電導物質、例えば、NbTi合金線などが好ましい。

- 15 ピンニングセンターを形成する非超電導物質としては、Cu若しくはCu合金、Cu若しくはCu合金をNb若しくはTaで被覆したもの及びこれらに0.1～5重量%の量の磁性物質を添加したもの、Ag、Auなどの貴金属若しくはこれらの合金及びこれらに0.1～5重量%の量の磁性物質を添加したものが好ましい。

- 20 この発明の合金系超電導線材は、フィラメントが、超電導物質からなる箔と、ピンニングセンターとなる非超電導物質からなる箔とが交互に積層された渦巻き状物からなるものにすることができる。

この合金系超電導線材においては、超電導物質と非超電導物質との積層周期 λ が $5\text{ nm} < \lambda < 100\text{ nm}$ の範囲で、かつ、超電導線材の断面における非超電導物質の

占める面積の割合が、40%以下であることが好ましい。
 λ が前記範囲外であると磁束格子とのマッチング効果が低下するために好ましくない。また、前記割合が40%を超えると、ピンニングセンターである非超電導物質が
5 大きくなりすぎ、磁束をトラップする場所以外にも非超電導物質が存在することになり、これにより J_c が低下するために好ましくない。

なお、ここでいう積層周期 λ とは、超電導物質層と非超電導物質層との厚さの和をいうものである。

10 このようなフィラメントが前記渦巻き状物からなる合金系超電導線材は、超電導物質からなる箔と非超電導物質からなる箔とを交互に重ねて積層して渦巻き状物を形成し、次に前記渦巻き状物を常電導金属材中に埋め込んだ後、縮径加工をすることにより製造することができる。

15 この製造方法は、化合物超電導線の製造に用いられているジェリーロール (Jelly Roll) 法を応用したものである。この方法によれば、薄い箔を出発材料とするため、従来のマルチスタック法に比べて大きな加工度を加えることなく、容易に超電導物質と非超電導物質の間隔を磁束の間隔であるナノメートルオーダーにすることができ
20 る。そして、これにより J_c が大幅に向上される。

この発明の超電導線材は、化合物系超電導線材にすることができる。化合物系超電導線材は、例えば、次の方法により製造することができる。

まず、NbTiビレットに設けた複数の孔に、Ta、Cu、Ti、Al、Ge、Mg、Zn、Zr、Ni、Hf、Crなどの非超電導物質の棒を埋め込む。次に、NbTiビレットの外側にCuシースを被せ、熱間押出しをし、
5 伸線した後、Cuシースを除去して一次素線を得る。そして、ブロンズ（Sn含有量、例えば10重量%以上）ビレットに、前記一次素線の複数本を挿入した後、熱間押出しをし、更に、中間焼鈍と伸線の工程を繰り返す。こうして得た二次素線について、更に一次素線に施した
10 ものと同様の処理を行った後、最終的に熱処理して化合物系（例えば、Nb₃Sn）超電導線材を得る。

このような方法により得られた化合物系超電導線材は、フィラメント内に導入された非超電導物質又は超電導物質であっても熱力学的臨界磁場（ H_c ）の差があるものは、押出し、伸線加工によって引き伸ばされてピンニングセンターとして有効に働き、要素的ピンニング力を増加させて臨界磁場に近い高磁場において J_c を増加させることができる。即ち、この化合物超電導線材の場合には、超電導物質であるNb₃Snの結晶粒間の結晶粒界
15 がピンニングセンターとして作用するほか、結晶粒界とは別個に存在する非超電導物質がピンニングセンターとして作用するものである。この化合物超電導線材のフィラメント中に含まれるTa等の非超電導物質は、体積比率で50%以下含有されていることが好ましい。
20

この化合物超電導線材は、複数のNb、Nb合金、V及びV合金の少なくとも1種からなる芯線を複数本束ね、これをSn含有ブロンズ管に埋め込んだ状態で、複合加工法により一体化し、縮径して複合線を得た後、前記複合線の複数本を束ねたものをSn含有ブロンズ管に埋め込み、伸線加工し、最終的に熱処理することにより製造することができる。

この製造方法において複合加工法とは、熱間押し又は抽伸加工などにより、複数本の芯線を束ねたものを一体化し、縮径して複合線を得る方法をいう。

この製造方法において、芯線は、例えば、Cu管にNbインゴットを挿入して熱間押しし、線引き加工した後、前記Cu管を硝酸で溶解除去することにより製造することができる。

また、この芯線としては、Nb、Nb合金線又はV、V合金線をTa、Ti、Al、Ga、Mg、Zn、Zr、Hf、Cr及びFeからなる群から選ばれる1種以上で被覆したものをを用いることができる。

Sn含有ブロンズ管としては、例えば、Snが14.3重量%、Tiが0.2重量%、残部がCuの組成のものをを用いることができる。

この製造方法によれば、例えば、裸のNb芯線を束ねてSnを含有するブロンズ管に埋め込んだ後、熱間押し又は抽伸などの加工をするために、Nb芯線相互の境

界に生成した酸化物などによる汚れが、恰も結晶粒界に生成する汚れのような作用をなし、強いピンニング点を導入したと同様な効果があり、それでJ。が向上するものと考えられる。更に、Nb等にTa等を被覆した芯線を用いることにより、第3元素を添加した場合と同様の効果が得られる。即ち、強いピンニング点を導入したこととなり、一層J。を向上させることができる。

この発明の超電導線材が酸化物系高温超電導線材の場合には、内部に非超電導物質を拡散させてなるピンニングセンターを設けた複数の超電導素線からなる複数のフィラメントから形成することができる。

酸化物系高温超電導物質は特に制限されるものではなく、例えば、Bi-Sr-Ca-Cu-O系、Y-Ba-Cu-O系及びLa-Sr-Cu-O系などを用いることができる。非超電導物質としては、超電導物質中に拡散処理することを考慮すれば、沸点の低いもの、例えば、K及びFeCl₃を用いることができる。

酸化物系高温超電導線材は、例えば、次の製造方法により得られる。まず、熱分解法などにより製造した酸化物粉末を金属管に充填した後、溝ロール圧延、伸線加工などにより所定寸法まで冷間加工する。次に、そのまま又は必要に応じて金属管を取り除いた後、酸素雰囲気中で熱処理することにより、酸化物系高温超電導線材を得る。その後、この酸化物系高温超電導線材をコイル状に

加工したものと非超電導物質とを密閉容器内に別々に保持する。次に、前記酸化物系高温超電導線材と非超電導物質とを所定温度に加熱しながら真空引きすることにより、内部にピンニングセンターとなる非超電導物質が拡散された酸化物系高温超電導線材を得ることができる。

この発明は、複数本の超電導素線からなるフィラメントを有する超電導線材において、前記フィラメントの断面形状が長円形であることを特徴とする超電導線材を提供する。

この発明において、前記フィラメント断面の短軸が $1\ \mu\text{m}$ 以下の長円形であることが好ましい。

前記フィラメントの長円形断面のアスペクト比（長軸の長さ／短軸の長さ）は2以上であることが好ましい。このアスペクト比が2未満であると、サーフェスピニング効果が不十分となるために好ましくない。

この発明の超電導線材によれば、フィラメントの断面形状が、短軸が $1\ \mu\text{m}$ 以下の長円形であるために、サーフェスピニング効果が十分に発揮される。また、フィラメント断面の長軸を短軸に比べて十分に長くすることにより、フィラメントに交差する磁束の体積が増加され、ピン止め効果が強化されている。この発明によれば、押出し条件、加工及び熱処理条件を厳格に設定する必要がなくなり、また、熱処理の工数を減少させることもできる。

図面の簡単な説明

第 1 A、第 1 B、第 1 C 図及び第 1 D 図は実施例 1 の超電導線材の製造方法の説明図であり、第 2 図は実施例 3 の製造方法のフローチャートを示す図であり、第 3 A、
5 第 3 B、第 3 C 図及び第 3 D 図は実施例 4 の超電導線材の製造方法の説明図であり、第 4 A、第 4 B、第 4 C 図、第 4 D 図及び第 4 E 図は実施例 5 の超電導線材の製造方法の説明図であり、第 5 A、第 5 B、第 5 C 図、第 5 D 図、第 5 E 図及び第 5 F 図は従来法による化合物超電導
10 線材の製造方法の説明図である。

発明を実施するための最良の形態

実施例 1

まず、直径 3 mm の C u 棒の外周を N b のシートで被覆した。次に、直径 35 mm の N b T i 合金線の中心部にあけた貫通孔に前記処理をした C u 棒を挿入し、この N b T i
15 合金線の複数本を直径 4 5 3 mm の C u ビレット中に挿入した。その後、この C u ビレットを 7 0 0 ° C で熱間押出し後、伸線加工し(ビレットは伸線加工途中で除去した)、最終断面形状が六角形で、その平行対辺間の距離が 1.83
20 mm の N b T i 合金からなる超電導素線 1 を得た。この場合には、以下に示すように C u 棒がピニングセンターとなる。

次に、超電導素線 1 の 2 5 3 本を、第 1 A 図に示すように外周面が N b で被覆された直径 4 5 3 mm の C u - 10

%Ni合金ビレット2内に束ねて詰め込んだ。そして、
700℃で熱間押出しし、縮径して、最終断面形状が六角
角形で、その平行対辺間の距離が3.15mmの二次素線
(フィラメント)3を得た(第1B図参照)。即ち、二
次5 素線3は多数の超電導素線1の複合体である。

次に、フィラメント3の151本を第1B図に示すよ
うに直径4.53mmのCuビレット4内に束ねて詰め込ん
だ。そして、600℃で熱間押出しし、縮径して、最終
断面形状が六角形で、その平行対辺間の距離が2.6mmの
10 三次素線5を得た(第1C図参照)。即ち、三次素線5
は多数の二次素線3の複合体である。

次に、三次素線5の241本を第1C図に示すように
直径4.53mmのCuビレット6内に束ねて詰め込んだ。
そして、600℃で熱間押出しし、縮径して、線径が10
15 mm以下の超電導線材7を得た。この超電導線材7を構成
する超電導素線1を拡大すると、六角形のNbTi合金
8の中心部にNbシートで被覆されたCuのピンニング
センター9が存在していることになる(第1D図参照)。

このような超電導線材7におけるピンニングセンター
20 9の大きさと存在間隔の一例を示すと、線径が0.2mmの
超電導線材7においては、フィラメント3の径が0.507
μmであり、ピンニングセンター9の径は3.7nmで、
ピンニングセンター9相互の間隔は30nmであった。

このようなCuをピンニングセンターとする超電導線

材及び同様の方法で製造された $\text{Ag}-30\text{重量}\%\text{Pd}$ 合金をピンニングセンターとする超電導線材、更に、従来法である熱処理によりピンニングセンターを導入した NbTi 合金製の超電導線材について、電流密度を測定した。結果を第1表に示す。

5

第 1 表

超伝導線材	No	ピンの種類	熱処理の有無	フィラメント径 (μm)	ピンサイズ (nm)	ピン密度 (%)	J C (A/cm^2) at 1 T	J C (A/cm^2) at 5 T
本発明線材	1	Cu	無	0.1	0.1	1	3.4×10^5	1.9×10^5
本発明線材	2	Cu	無	0.5	5	10	7.2×10^5	3.1×10^5
本発明線材	3	Cu	無	1	10	15	9.6×10^5	4.7×10^5
本発明線材	4	Cu	無	10	1000	50	3.1×10^5	2.1×10^5
本発明線材	5	Cu	無	100	10000	50	2.1×10^5	1.1×10^5
本発明線材	6	Ag-30wt%Pd	無	0.1	0.1	1	3.7×10^5	2.0×10^5
本発明線材	7	Ag-30wt%Pd	無	0.5	7	12	9.1×10^5	4.3×10^5
本発明線材	8	Ag-30wt%Pd	無	1	10	15	9.8×10^5	5.0×10^5
本発明線材	9	Ag-30wt%Pd	無	10	1000	50	3.2×10^5	2.3×10^5
本発明線材	10	Ag-30wt%Pd	無	100	10000	50	2.2×10^5	1.3×10^5
従来線材	11	α -Ti	有	1	不明	不明	6.5×10^5	2.2×10^5
従来線材	12	—	無	1	—	—	4.1×10^4	2.5×10^4

注) ピン密度とは、フィラメント内部のピンの割合 (%) を示す。

第1表に示すとおり、実施例の超電導線材はいずれも従来例の超電導線材No. 12に比べて J_c が大幅に向上していた。また、No. 2、No. 3、No. 7及びNo. 8は、いずれも従来例のNo. 11と比較しても J_c の向上が見られた。以上の結果は、ピンニングセンターのサイズ、配置等と磁束格子とのマッチングが良くなり、ピン止め効果が増加したためと考えられる。

実施例2

まず、直径40mmのNbTiインゴットに直径2mmの孔を85本あけた。次に、前記孔にピンニングセンターとなるCu棒を埋め込んだものを、外径45mmのCuパイプに埋め込み、熱間押出し後、伸線加工をして直径2mmの一次素線を得た。その後、外側のCuパイプを硝酸により溶解し除去した。

次に、一次素線100本を外径45mmのCuNiパイプに詰め込み、熱間押出し後、伸線加工して直径が2mmの二次素線を得た。

そして、この二次素線250本を外径67mmのCuパイプに詰め込み、静水圧押出し後、伸線加工して超電導線材を得た。この超電導線材のCuピンニングセンターの径は100nmであった。

次に、この超電導線材をテープ状に圧延し、そのピンニングセンターの断面を長円形にした。このようにして得られた超電導線材の J_c を測定した。なお、比較例と

して、圧延処理をしない以外は同様にした線材（試料No.
1）についてもJ。を測定した。結果を第2表に示す。

第 2 表

試料 No	ピンニングセンター 短軸 (nm)	ピンニングセンター アスペクト比	$J_c(A/mm^2)$ at 3 T	$J_c(A/mm^2)$ at 7 T
1	100	1	7×10^3	5×10^3
2	50	4.5	13.5×10^3	6.9×10^3
3	15	12.4	14.0×10^3	7.2×10^3
4	5	23.2	16.5×10^3	8.1×10^3
5	2	39.1	18.0×10^3	8.3×10^3

第2表に示すとおり、ピンニングセンターのアスペクト比が大きくなるほどJ。が増加していた。これから断面が長円形状のピンニングセンターが、サーフェスピニングの働きをしていることが認められた。

5 実施例3

第2図のフローチャートに基づいて説明する。まず、第3表に示す厚さのNbとNbTiの箔を図示するようにして重ねて密に巻いたものを(S-1工程)、内径38mm、外径45mmのCuビレットに詰め込んだ。

10 第 3 表

試料名	a	b	c	d
Nb厚(μm)	50	20	60	25
NbTi(μm)	50	80	40	75

15 次に、このビレットを電子ビームにより真空封印後、CIP(Cold Isostatic Pressure)法により中心方向に圧縮した(S-2工程)。その後、熱間押出し後、伸線加工して断面形状が六角形で、平行対辺間の距離が2mmの六角素線を得た(S-3工程)。

20 次に、この六角素線278本を内径38mm、外径45mmのCuビレットに詰め込み、熱間押出し後、伸線加工して線径0.96mm、0.48mm及び0.24mmの超電導線材を得た(S-4及びS-5工程)。これらの超電導線材のNb及びNbTiの厚さを第4表に示す。

このようにして得られた超電導線材に、2 T、5 T 及び 8 T の外部磁場を加え、液体ヘリウム (4.2 K) 中で四端子法により J_c を測定し、 $1 \mu V/cm$ の電圧が発生した電流値を用いた。なお、これらの外部磁場中において Nb は常電導になっている。結果を第 5 表に示す。

第 4 表

試料名	a		b		c		d	
層厚 (nm) 線径 (mm)	Nb	NbTi	Nb	NbTi	Nb	NbTi	Nb	NbTi
0.96	50	50	20	80	60	40	25	75
0.48	25	25	10	40	30	20	12.5	37.5
0.24	12.5	12.5	5	20	15	10	6.25	18.75

第 5 表

試料名 \ 磁場	2 T	5 T	8 T
0.96 - a	4 5 0 0	2 0 2 0	1 0 0 0
0.96 - b	6 3 0 0	3 1 0 0	1 5 0 0
0.96 - c	4 2 0 0	1 9 8 0	9 9 0
0.96 - d	5 5 5 0	2 7 0 0	1 8 5 0
0.48 - a	5 1 2 0	2 5 5 0	1 2 0 0
0.48 - b	1 4 9 0 0	7 2 0 0	3 5 0 0
0.48 - c	4 0 1 0	2 0 0 0	1 0 1 0
0.48 - d	8 8 0 0	4 2 0 0	2 0 0 0
0.24 - a	5 7 2 0	2 5 0 0	1 7 0 0
0.24 - b	1 5 2 0 0	7 8 0 0	4 9 0 0
0.24 - c	4 0 1 0	1 9 5 0	9 6 0
0.24 - d	1 3 1 0 0	6 1 0 0	3 0 0 0

第 5 表に示すとおり、0.24-b、0.48-b 及び 0.24-d の 3 種類の試料は、従来の析出物型ピン止めである NbTi のトップクラスの J_c (5 T、3800 A/mm²) の約 2 倍の値を示した。これらの試料では、フィラメント中で Nb が占める面積率は 20 ~ 25 % であり、超電導物質と非超電導物質の積層周期は 20 ~ 50 nm であった。このことは、フィラメントの構造は、1 ~ 10 T において 50 ~ 15 nm の間隔で三角配列している磁束格子とマッチングしていることを示している。また、NbTi 中の磁束の直径は約 10 nm であることから、これらの試料における厚さ 5 ~ 10 nm の Nb は有効なピンニングセンターになっていると考えられる。一方、Nb が占める面積率が 50 ~ 60 % である試料 a 及び c では、ピンニングセンターである Nb のサイズが大きすぎるため、磁束をトラップする場所以外に不要な Nb が存在し、J_c が低下している。以上の結果から、Nb/NbTi のフィラメントの J_c を高めるためには、Nb が占める面積率を 40 % 以下にし、Nb と NbTi の積層周期 λ を $5 \text{ nm} < \lambda < 100 \text{ nm}$ にすることが好ましい。

20 なお、非超電導物質としては、積層される超電導物質よりも臨界磁場が低く、所定の印加磁場中で非超電導になる物質であればよいことはいうまでもない。更に、化合物超電導体、例えば、Nb₃Al などをジェリーロール法で製造する際に、この実施例と同じサイズに Nb 及

びA_ℓの箔を巻き、Nb₃A_ℓを生成させた後に、未反応のNb及びA_ℓをピンニングセンターとして活用することもでき、化合物超電導体でもその効果は実証されている。

5 実施例 4

まず、直径が40mmのNb-7重量%Tiビレット11に、直径が2.0mmの孔を計85あけた。次に、前記孔にTa棒12を埋め込んだ（第3A図参照）。そして、前記ビレット11の外周面をCuシース13で被覆し、熱間押出後、伸線加工し（Cuシース13は線引き加工途中で除去した）、最終断面形状が六角形で、その平行対辺間の距離が2mmの一次素線14を得た（第3B図参照）。

次に、外径45mm、内側にCuバリア15を配した内径33mmのブロンズ（Sn含有量13.5重量%）ビレット16内に、190本の一次素線14を詰め込んだ。そして、真空引きの後、650℃で熱間押出しをし、更に中間焼純と伸線加工を繰り返して最終断面形状が六角形で、その平行対辺間の距離が2mmの二次素線（フィラメント）17を得た（第3C図参照）。

次に、外径67mm、内径50mmのブロンズビレット18内に、380本の二次素線17を詰め込んだ。そして、熱間押出しをし、中間焼純と伸線加工を繰り返した後、拡散熱処理を経て外径0.15mmのNb₃Sn超電導線材19を得た（第3D図参照）。このようにして得られた超電

導線材 19 のフィラメント 17 の径は $3\text{ }\mu\text{m}$ であり、フィラメント 17 中の Ta の体積比率は 17.5 % であった。

この実施例の超電導線材と、Ta を含まないほかは同様にして得た比較例の線材について、印加磁場と J_c の関係を測定した。結果を第 6 表に示す。

第 6 表

$J_c(\text{A/mm}^2)$	6 T	8 T	10 T	12 T	14 T
実施例	9300	7200	5500	3700	2500
比較例	6900	5000	3200	2100	1070

第 6 表に示すとおり、Nb₃Sn フィラメント 17 中に Ta を有する実施例の超電導線材 19 は、Ta を含まない比較例の線材と比べて J_c が高い。即ち、高磁場になるほど比較例に対する J_c の増加割合は大きくなり、高磁場における超電導特性が大幅に改善されたことを示した。これは Ta がピン止め点として有効であることを意味するものである。なお、この発明の超電導線材は、Nb₃Sn 以外の A15 型構造を有する化合物超電導線材にも適用することができることはいうまでもない。

実施例 5

外径 4.5 mm、内径 3.7 mm の Cu パイプに、Nb インゴットのみ（第 7 表中の No. 1）、Nb インゴットに 100 μm 厚さの Ta シートを一重巻きしたもの（同 No. 2）、Nb インゴットに 100 μm 厚さの Ta シートを十重巻

きしたもの（同No. 3）をそれぞれ挿入した。次に、こ
 れらを熱間押出し後、直径1mmまで伸線加工した。その
 後、前記Cuパイプを硝酸により溶解除去し、第4A図
 に示す芯線31とした。これを第4B図に示すようにブ
 5 ロンズ管（Sn：14.3重量％、Ti：0.2重量％、残
 部Cu）32に1500本挿入した。次に、再び熱間押
 出し後、線引き加工して第4C図のような断面六角形の
 複合線33を得た。その後、第4D図に示すように、こ
 の複合線33の55本を前記組成のブロンズ管34に詰
 10 め込み、熱間押出し後、第4E図に示すようにして線引
 き加工して線径が0.5mmの3種類の超電導線材を得た。

これらの超電導線材を、700℃の温度で3日間熱処
 理した後、液体ヘリウム中において10T及び15Tの
 磁場下、 J_c を測定した。なお、比較のため、第5A乃
 15 至E図に示す従来法により得た線材についても同様の測
 定をした。結果を第7表に示す。

第 7 表

	実 施 例			比較例
	No. 1	No. 2	No. 3	
J_c (A/mm ²) 4.2K 10T	820	1100	900	～ 800
J_c (A/mm ²) 4.2K 15T	330	450	360	～ 300

第7表に示すとおり、実施例の線材は比較例の線材に

比べて磁場下における J_c が大幅に改善されていた。

実施例 6

$Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 1 : 2$ の組成比と
なるように硝酸塩水溶液を超音波加湿器により霧化し、
5 反応炉中で熱分解させて生じた粉体を捕集した。反応炉
温度は $750 \sim 850^\circ\text{C}$ で、キャリアガスとして酸素を
用いた。得られた粉体を X 線で測定したところ、 $Bi :$
 $Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 1 : 2$ の組成を示す、典型
的プロファイルが得られた。この粉体の平均粒子径は 1.5
10 μm であった。

この粉体を用いて $3 \times 1 \times 20\text{mm}$ の寸法のペレットを
製造した。このペレット 4 個を予め 680°C で 20 時間
予備焼結し、続いて 850°C で 50 時間、酸素雰囲気中
で加熱した後、室温まで冷却した。これらの 4 個のペレ
15 ット中に、第 8 表に示す条件下 72 時間で非超電導物質
(ピンニングセンター) の導入処理をした。この導入処
理は、ペレットと非超電導物質とを一定の密閉状態に保
持し、それぞれを所定の温度に加熱しながら真空引きす
ることにより行った。

第 8 表

試料No.	ピンニングセンサーの物質	ピンニングセンサーの温度 (°C)	ペレット温度 (°C)	圧力 (気圧)	超音波振動* 処理の有無
1	カリウム (K)	220	280	10^{-4}	有り
2	カリウム (K)	220	280	10^{-4}	無し
3	塩化鉄(FeCl ₃)	310	450	10^{-2}	有り
4	塩化鉄(FeCl ₃)	310	450	10^{-2}	無し

*60KHz、15W

これらのピンニングセンターを導入したペレットについて、四端子法により 77 K における J_c を 0.001 T ~ 1 T の範囲で測定した。また、磁化法による臨界温度 (T_c) も測定した。結果を第 9 表に示す。なお、第 9 表中、試料 No. 5 は、ピンニングセンターを導入していない以外は試料 No. 1 ~ 4 と同じものである。

第 9 表

試料No.	Jc (A/cm ²)				Tc (K)
	0.001T	0.01T	0.1T	1T	
1	980	950	300	90	82
2	975	840	150	50	81
3	1050	1000	560	210	82
4	1010	820	250	110	81
5	703	680	45	<1	81

- 第9表に示すとおり、ピンニングセンターを導入した No. 1～4の試料では、磁界の増大に伴うJ_c低下の度合が小さかった。これは超電導体の内部に有効なピンニング点が導入されたことに基づくものと考えられる。また、No. 1～4の試料を薄膜化し、高分解能透過型電子顕微鏡で観察したところ、BiO層相互間に導入された非超電導物質が層状に存在しているらしい画像が得られた。一方、Cu₂O層には非超電導物質は観察されなかった。
- 10 なお、この実施例では線材としての加工はしていないが、当然線材に加工し、ピンニングセンターを導入した場合においても同様の効果が得られることはいうまでもない。また、この実施例はBi-Sr-Ca-Cu-O系の高温酸化物系超電導体についてのものであるが、勿論、それ以外のY-Ba-Cu-O系やLa-Sr-Cu-O系などの超電導体にも適用することができる。

実施例7

- 20 外径4.5mmのCuパイプに線径3.0mmのNbTi素線を1本入れ、800℃で線径が1.3mmになるように熱間押出し後、線径が2.6mmまで伸線加工して一次素線を得た。この一次素線130本を、前記と同形状のCuパイプに詰め込み、600℃で押出し後、線径2.17mmまで伸線加工して二次素線（フィラメント）を得た。この二次素線222本を、更にCuパイプ中に詰め込み、550

℃で押出し後、伸線加工し、線径0.79 mm、フィラメント径1.62 mmの超電導線材を得た。なお、この線材については、サーフェスピニングがどの程度有効であるかを調べるために、従来の α -Ti析出のための時効熱処理はしなかった。

5

前記超電導線材を、圧延ローラにより圧延し、第10表に示すようなアスペクト比（長軸の長さ／短軸の長さ）のフィラメントを得た。このようなフィラメントを有する超電導線材の J_c の測定結果を第10表に示す。

第 10 表

試料 No	フィラメント 短軸 (μm)	フィラメント アスペクト比	$J_c(A/mm^2)$ at 3 T	$J_c(A/mm^2)$ at 7 T
1	1.6	1	4×10^3	1.2×10^3
2	0.53	4.5	6.1×10^3	3.0×10^3
3	0.27	12.4	7.2×10^3	3.5×10^3
4	0.165	23.2	7.4×10^3	3.6×10^3
5	0.112	39.1	7.5×10^3	3.7×10^3

第10表に示すとおり、フィラメントのアスペクト比が上昇するにしたがって、 J_c が増加していた。この結果から、サーフェスピニング効果が J_c の増加に極めて有効であることが認められた。

5 産業上の利用可能性

この発明の超電導線材は、 J_c が大幅に向上されている。この発明の超電導線材は、例えば、超電導磁石用の線材として適用できる。

請求の範囲

1. 複数本の超電導素線からなるフィラメントを有する超電導線材において、前記フィラメント内部に非超電導物質からなるピンニングセンターを有することを特徴とする超電導線材。
5
2. 超電導素線が合金系の超電導物質からなる請求の範囲第1項に記載の超電導線材。
3. 前記ピンニングセンターは、前記フィラメントの長手方向に沿って埋設された非超電導物質の線材からなる請求の範囲第2項に記載の超電導線材。
10
4. 前記非超電導物質の線材の径が0.5～500nmである請求の範囲第3項に記載の超電導線材。
5. 超電導素線の長手方向に沿って非超電導物質の線材を埋設し、非超電導線材を埋設した超電導素線を複数本集束し、この束に縮径加工を施してフィラメントを得た後、前記フィラメントを更に複数本集束して縮径加工を施す請求の範囲第3項に記載の超電導線材の製造方法。
15
6. 超電導素線の長手方向に沿って非超電導物質の線材を複数本埋設し、これに縮径加工を施してフィラメントを得た後、前記フィラメントを更に複数本集束して縮径加工を施す請求の範囲第3項に記載の超電導線材の製造方法。
20
7. 前記非超電導物質の線材の径が0.5～500nmである請求の範囲第5項又は6項に記載の超電導線材の製造

方法。

8. 前記非超電導物質の線材の断面形状が長円形である請求の範囲第 3 項に記載の超電導線材。
9. 前記非超電導物質の線材の短軸が 1 0 0 n m 以下である請求の範囲第 8 項に記載の超電導線材。
10. 前記非超電導物質の線材の断面のアスペクト比（長軸の長さ／短軸の長さ）が 2 以上である請求の範囲第 9 項に記載の超電導線材。
11. 超電導素線の長手方向に沿って非超電導物質の線材を埋設し、前記線材を埋設した超電導素線を複数本集束し、この束に縮径加工を施してフィラメントを得た後、前記フィラメントを更に複数本集束して縮径加工を施し、得られた線材を圧延して最終線材を得る請求の範囲第 8 項に記載の超電導線材の製造方法。
12. 超電導素線の長手方向に沿って非超電導物質の線材を複数本埋設し、これに縮径加工を施してフィラメントを得た後、前記フィラメントを更に複数本集束して縮径加工を施し、得られた線材を圧延して最終線材を得る請求の範囲第 1 1 項に記載の超電導線材の製造方法。
13. 前記非超電導物質が C u 又は C u 合金である請求の範囲第 3 項乃至第 1 2 項のいずれか 1 項に記載の超電導線材。
14. 前記非超電導物質に 0. 1 ～ 5 重量 % の磁性物質が添加される請求の範囲第 1 3 項に記載の超電導線材。

15. 前記超電導物質がNb又はTaにより被覆されている請求の範囲第13項に記載の超電導線材。
16. 前記非超電導物質に0.1～5重量%の磁性物質が添加される請求の範囲第15項に記載の超電導線材。
- 5 17. 前記非超電導物質が貴金属である請求の範囲第3項乃至第12項のいずれか1項に記載の超電導線材。
18. 前記非超電導物質に0.1～5重量%の磁性物質が添加される請求の範囲第17項に記載の超電導線材。
- 10 19. 前記フィラメントが、超電導物質からなる箔と、ピンニングセンターとなる非超電導物質からなる箔とが交互に積層された渦巻状物からなる請求の範囲第2項に記載の超電導線材。
20. 超電導物質の箔と非超電導物質の箔の積層周期 λ が、
$$5\text{ nm} < \lambda < 100\text{ nm}$$
- 15 の範囲にあり、且つ、前記フィラメントの断面における前記非超電導物質が占める面積の割合が40%以下である請求の範囲第19項に記載の超電導線材。
- 20 21. 超電導物質からなる箔と、ピンニングセンターとなる非超電導物質からなる箔とを交互に重ね、この積層体を渦巻状に巻いて渦巻状物を形成し、この渦巻状物を常電導金属材中に埋め込んだ後、縮径加工を施す請求の範囲第19項又は第20項に記載の超電導線材の製造方法。
22. 超電導素線が化合物超電導物質からなる請求の範囲第1項に記載の超電導線材。

23. 前記超電導物質がNb、Snで、前記非超電導物質がTa、Cu、Ti、Al、Ge、Mg、Zn、Zr、Ni、Hf、Crからなる群より選ばれた1種以上であり、前記ピンニングセンターが前記Nb、Sn結晶粒間に存在する結晶粒界及び前記結晶粒界とは別個に存在する前記非超電導物質である請求の範囲第22項に記載の超電導線材。
24. フィラメント中の非超電導物質の体積比率が50%以下である請求の範囲第23項に記載の超電導線材。
25. Nb、Nb合金、V及びV合金の少なくとも1種からなる芯線を複数本束ね、これをSn含有ブロンズ管に埋め込んだ状態で、複合加工により一体化し、縮径して複合線を得た後、前記複合線を複数本束ねたものをSn含有ブロンズ管に埋め込み、伸線加工し、最終的に熱処理して超電導線材を得る請求の範囲第22項に記載の超電導線材の製造方法。
26. 前記各芯線は、Ta、Ti、Al、Ga、Mg、Zn、Zr、Hf、Cr及びFeからなる群から選ばれる1種又は2種以上で予め被覆されている請求の範囲第25項に記載の製造方法。
27. 前記複合加工法が熱間押出し加工法又は熱間抽伸加工法である請求の範囲第25項又は26項に記載の製造方法。
28. 超電導素線が酸化物系高温超電導物質からなる請求の

範囲第1項に記載の超電導線材。

29. 複数本の超電導素線からなるフィラメントを有する超電導線材において、前記フィラメントの断面形状が長円形であることを特徴とする超電導線材。

5 30. 短軸が $1\ \mu\text{m}$ 以下の長円形である請求の範囲第29項に記載の超電導線材。

31. 前記フィラメントの断面のアスペクト比（長軸の長さ／短軸の長さ）が2以上である請求の範囲第29項又は第30項に記載の超電導線材。

補正された請求の範囲

[1990年12月17日(17.12.90)国際事務局受理;出願当初の請求の範囲2-4および7は取り下げられた;出願当初の請求の範囲1、5、6、8、12、13、15、17、19、22、27、および28は補正された。他の請求の範囲は変更なし。(5頁)]

1. (補正後) 複数本の超電導素線からなるフィラメントを有する超電導線材において、前記超電導素線が合金系の超電導物質からなり、前記フィラメントが、その内部に長手方向に沿って埋設された直径0.5～500nmの非超電導物質の線材からなるピンニングセンターを有していることを特徴とする超電導線材。
2. (削除)
3. (削除)
4. (削除)
5. (補正後) 超電導素線の長手方向に沿って非超電導物質の線材を埋設し、非超電導線材を埋設した超電導素線を複数本集束し、この束に縮径加工を施してフィラメントを得た後、前記フィラメントを更に複数本集束して縮径加工を施す請求の範囲第1項に記載の超電導線材の製造方法。
6. (補正後) 超電導素線の長手方向に沿って非超電導物質の線材を複数本埋設し、これに縮径加工を施してフィラメントを得た後、前記フィラメントを更に複数本集束して縮径加工を施す請求の範囲第1項に記載の超電導線材の製造方法。
7. (削除)
8. (補正後) 前記非超電導物質の線材の断面形状が長円形である請求の範囲第1項に記載の超電導線材。

9. 前記非超電導物質の線材の短軸が100nm以下である請求の範囲第8項に記載の超電導線材。
10. 前記非超電導物質の線材の断面のアスペクト比（長軸の長さ／短軸の長さ）が2以上である請求の範囲第9項に記載の超電導線材。
11. 超電導素線の長手方向に沿って非超電導物質の線材を埋設し、前記線材を埋設した超電導素線を複数本集束し、この束に縮径加工を施してフィラメントを得た後、前記フィラメントを更に複数本集束して縮径加工を施し、得られた線材を圧延して最終線材を得る請求の範囲第8項に記載の超電導線材の製造方法。
12. （補正後）超電導素線の長手方向に沿って非超電導物質の線材を複数本埋設し、これに縮径加工を施してフィラメントを得た後、前記フィラメントを更に複数本集束して縮径加工を施し、得られた線材を圧延して最終線材を得る請求の範囲第8項に記載の超電導線材の製造方法。
13. （補正後）前記非超電導物質がCu又はCu合金である請求の範囲第1、8、9及び10項のいずれか1項に記載の超電導線材。
14. 前記非超電導物質に0.1～5重量%の磁性物質が添加される請求の範囲第13項に記載の超電導線材。
15. （補正後）前記非超電導物質がNb又はTaにより被覆されている請求の範囲第13項に記載の超電導線材。
16. 前記非超電導物質に0.1～5重量%の磁性物質が添加

される請求の範囲第15項に記載の超電導線材。

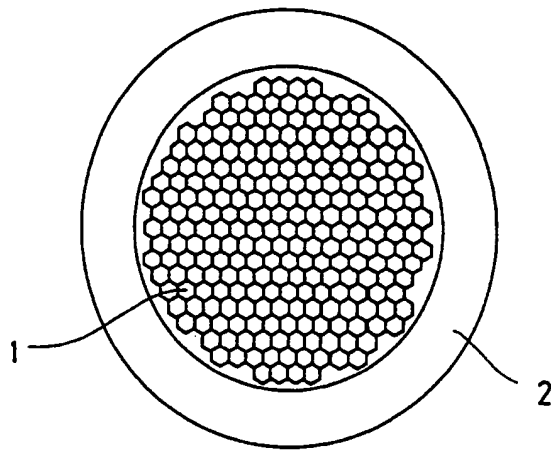
17. (補正後) 前記非超電導物質が貴金属である請求の範囲第1. 5. 6. 8～12項のいずれか1項に記載の超電導線材。
18. 前記非超電導物質に0.1～5重量%の磁性物質が添加される請求の範囲第17項に記載の超電導線材。
19. (補正後) 合金系の超電導物質からなる箔と、ピンニングセンターとなる非超電導物質からなる箔とが交互に積層された渦巻状物からなるフィラメントを有することを特徴とする超電導線材。
20. 超電導物質の箔と非超電導物質の箔の積層周期 λ が、
$$5\text{ nm} < \lambda < 100\text{ nm}$$
の範囲にあり、且つ、前記フィラメントの断面における前記非超電導物質が占める面積の割合が40%以下である請求の範囲第19項に記載の超電導線材。
21. 超電導物質からなる箔と、ピンニングセンターとなる非超電導物質からなる箔とを交互に重ね、この積層体を渦巻状に巻いて渦巻状物を形成し、この渦巻状物を常電導金属材中に埋め込んだ後、縮径加工を施す請求の範囲第19項又は第20項に記載の超電導線材の製造方法。
22. (補正後) 複数本の超電導素線からなるフィラメントを有する超電導線材において、前記超電導素線が化合物超電導物質からなり、前記フィラメントの内部に非超電導物質からなるピンニングセンターを有することを特徴

とする超電導線材。

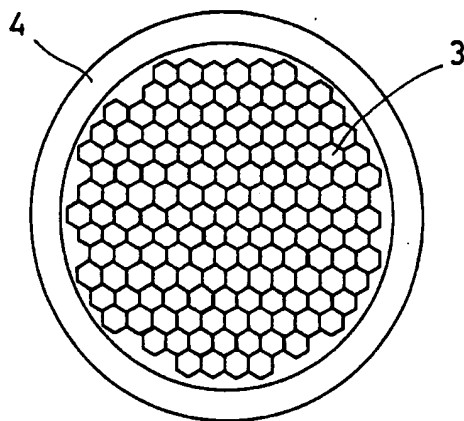
23. 前記超電導物質がNb、Snで、前記非超電導物質がTa、Cu、Ti、Al、Ge、Mg、Zn、Zr、Ni、Hf、Crからなる群より選ばれた1種以上であり、前記ピンニングセンターが前記Nb、Sn結晶粒間に存在する結晶粒界及び前記結晶粒界とは別個に存在する前記非超電導物質である請求の範囲第22項に記載の超電導線材。
24. フィラメント中の非超電導物質の体積比率が50%以下である請求の範囲第23項に記載の超電導線材。
25. Nb、Nb合金、V及びV合金の少なくとも1種からなる芯線を複数本束ね、これをSn含有ブロンズ管に埋め込んだ状態で、複合加工により一体化し、縮径して複合線を得た後、前記複合線を複数本束ねたものをSn含有ブロンズ管に埋め込み、伸線加工し、最終的に熱処理して超電導線材を得る請求の範囲第22項に記載の超電導線材の製造方法。
26. 前記各芯線は、Ta、Ti、Al、Ga、Mg、Zn、Zr、Hf、Cr及びFeからなる群から選ばれる1種又は2種以上で予め被覆されている請求の範囲第25項に記載の製造方法。
27. (補正後) 前記複合加工法が熱間押出し加工法又は熱間延伸加工法である請求の範囲第25項又は26項に記載の製造方法。

28. (補正後) 複数本の超電導素線からなるフィラメントを有する超電導線材において、前記超電導素線が酸化物系高温超電導物質からなり、前記フィラメントの内部に非超電導物質の線材からなるピンニングセンターを有していることを特徴とする超電導線材。
29. 複数本の超電導素線からなるフィラメントを有する超電導線材において、前記フィラメントの断面形状が長円形であることを特徴とする超電導線材。
30. 短軸が $1 \mu\text{m}$ 以下の長円形である請求の範囲第 29 項記載の超電導線材。
31. 前記フィラメントの断面のアスペクト比 (長軸の長さ / 短軸の長さ) が 2 以上である請求の範囲第 29 項又は第 30 項に記載の超電導線材。

第1A 図

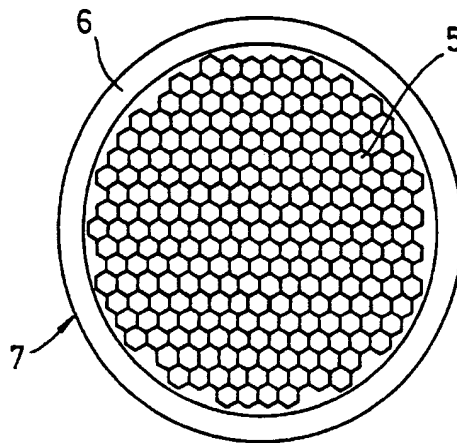


第1B 図

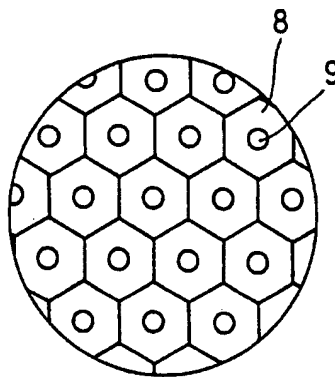


2/7

第1C 図

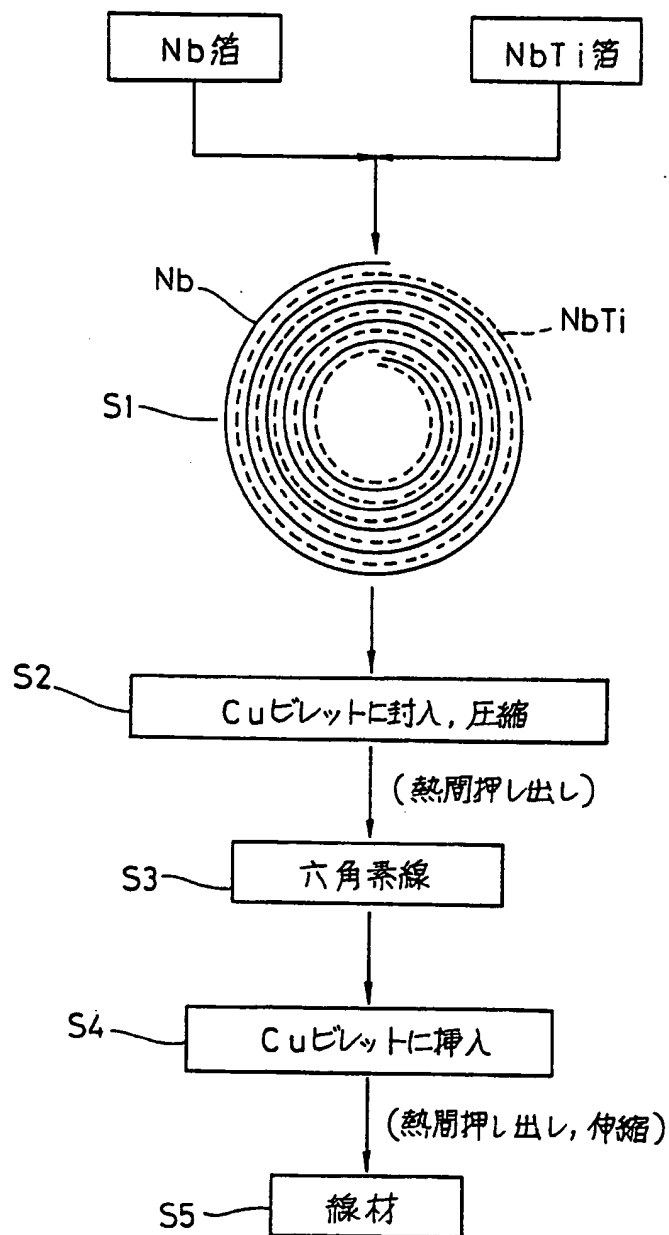


第1D 図

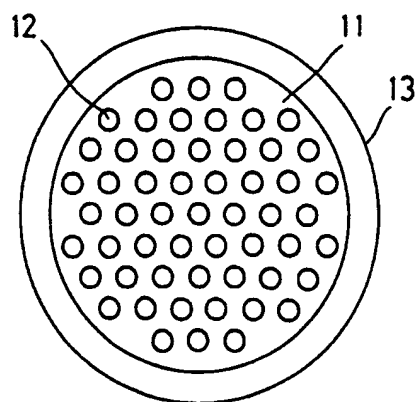


3/7

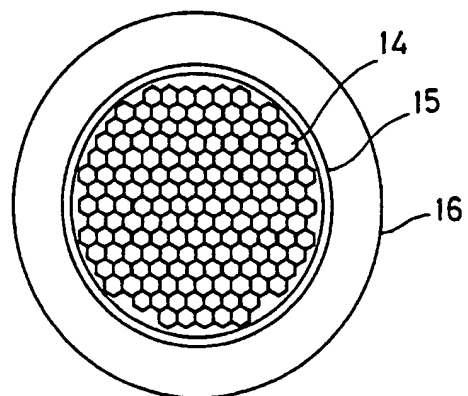
第 2 図



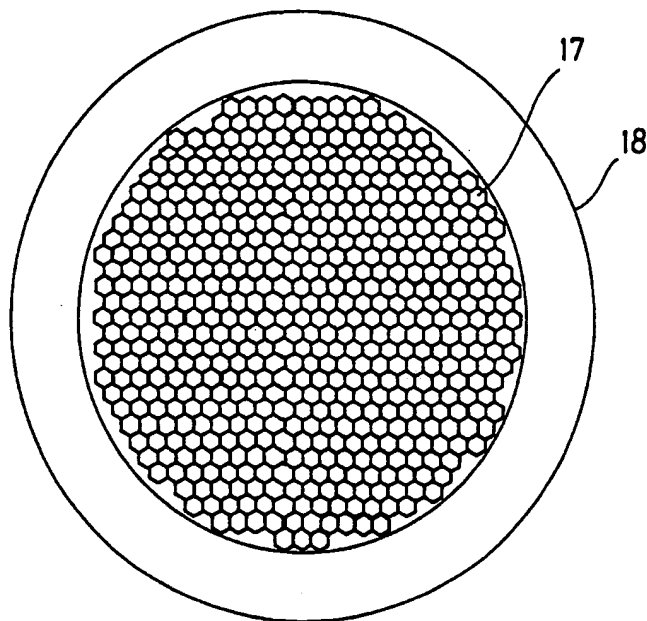
第3A 図



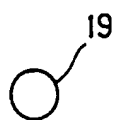
第3B 図



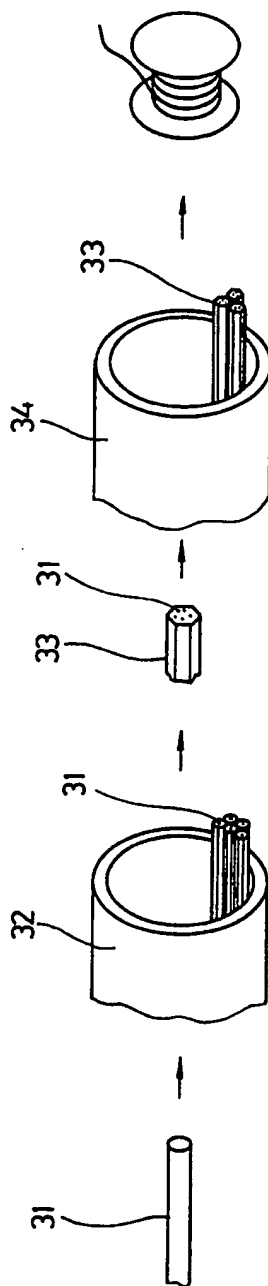
第 3C 図



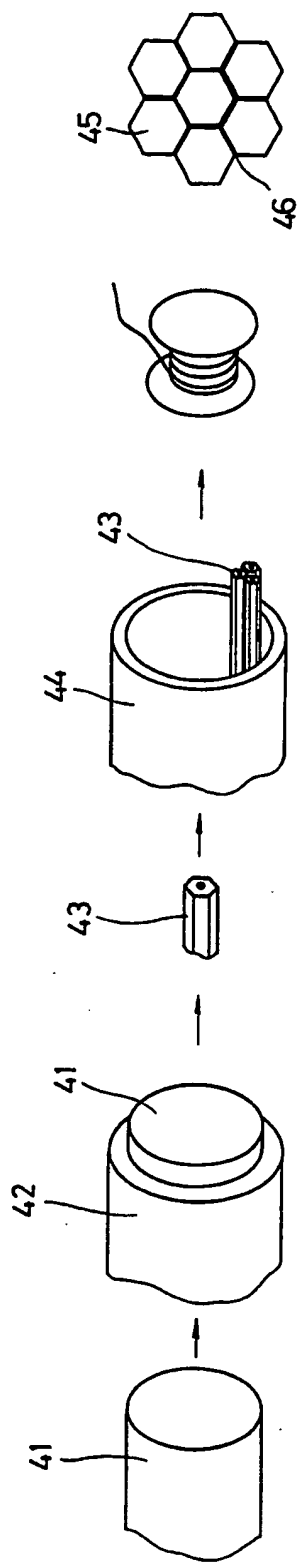
第 3D 図



第4A図 第4B図 第4C図 第4D図 第4E図



第5A図 第5B図 第5C図 第5D図 第5E図 第5F図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00680

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> Int. Cl⁵ H01B12/10, H01B13/00 </div>																						
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> Minimum Documentation Searched ⁷ </div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 30%; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">IPC</td> <td style="text-align: center; padding: 10px;">H01B12/00-13/00</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸ </div> <div style="margin-top: 10px;"> <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width: 50%;">1926 - 1990</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971 - 1990</td> </tr> </table> </div>			Classification System	Classification Symbols	IPC	H01B12/00-13/00	Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1990	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1990												
Classification System	Classification Symbols																					
IPC	H01B12/00-13/00																					
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1990																					
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1990																					
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category ⁹</th> <th style="width: 60%; padding: 5px;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 30%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 62-283505 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 9 December 1987 (09. 12. 87), (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">14, 16, 18</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 62-211358 (Fujikura Ltd.), 17 September 1987 (17. 09. 87), (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1, 22-25</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 62-110208 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 21 May 1987 (21. 05. 87), (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-3, 5-6, 13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 62-110207 (Kogyo Gijutsuin-cho), 21 May 1987 (21. 05. 87), (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-2, 4, 13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 61-232510 (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 16 October 1986 (16. 10. 86), (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">29-31</td> </tr> </tbody> </table> <div style="margin-top: 10px;"> <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> ¹⁰ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table> </div>			Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	Y	JP, A, 62-283505 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 9 December 1987 (09. 12. 87), (Family: none)	14, 16, 18	X	JP, A, 62-211358 (Fujikura Ltd.), 17 September 1987 (17. 09. 87), (Family: none)	1, 22-25	X	JP, A, 62-110208 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 21 May 1987 (21. 05. 87), (Family: none)	1-3, 5-6, 13	X	JP, A, 62-110207 (Kogyo Gijutsuin-cho), 21 May 1987 (21. 05. 87), (Family: none)	1-2, 4, 13	X	JP, A, 61-232510 (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 16 October 1986 (16. 10. 86), (Family: none)	29-31	¹⁰ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³																				
Y	JP, A, 62-283505 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 9 December 1987 (09. 12. 87), (Family: none)	14, 16, 18																				
X	JP, A, 62-211358 (Fujikura Ltd.), 17 September 1987 (17. 09. 87), (Family: none)	1, 22-25																				
X	JP, A, 62-110208 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 21 May 1987 (21. 05. 87), (Family: none)	1-3, 5-6, 13																				
X	JP, A, 62-110207 (Kogyo Gijutsuin-cho), 21 May 1987 (21. 05. 87), (Family: none)	1-2, 4, 13																				
X	JP, A, 61-232510 (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 16 October 1986 (16. 10. 86), (Family: none)	29-31																				
¹⁰ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																					
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">July 19, 1990 (19. 07. 90)</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">August 27, 1990 (27. 08. 90)</div> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Japanese Patent Office</div> </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">July 19, 1990 (19. 07. 90)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">August 27, 1990 (27. 08. 90)</div>	International Searching Authority <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Japanese Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer																
Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">July 19, 1990 (19. 07. 90)</div>	Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">August 27, 1990 (27. 08. 90)</div>																					
International Searching Authority <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Japanese Patent Office</div>	Signature of Authorized Officer																					

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

X	JP, A, 61-174366 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 6 August 1986 (06. 08. 86), (Family: none)	29-31
X	JP, A, 61-174365 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 6 August 1986 (06. 08. 86), (Family: none)	29, 31
X	US, A, 4414428 (Teledyne Industries, Inc.), 8 November 1983 (08. 11. 83) & AT, A, 8200341 & BE, A, 891934 & BR, A, 8200492 & CA, A, 1170407	1-3, 13, 19, 21-23

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE 1

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers, because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers, because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claim numbers, because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

& CH, A, 645043 & DE, A, 3203222
 & DE, C, 3203222 & FR, A, 2499299
 & GB, A, 2092043 & GB, B, 2092043
 & IT, A, 1149526 & JP, A, 57-147807
 & SE, A, 8200383 & SE, B, 455427

X JP, B2, 55-39845 (Kogyo Gijutsuin-cho),
 14 October 1980 (14. 10. 80)
 & JP, A, 51-126789

1-3, 5-6,
 13

X JP, B2, 52-5239 (Hitachi, Ltd.),
 10 February 1977 (10. 02. 77)
 & JP, A, 48-81497

1-3, 5-6,
 11-13

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claim numbers because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET		
E	JP, A, 2-148517 (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 7 June 1990 (07. 06. 90)	1-7, 11-18

Y. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers, because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers, because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claim numbers, because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. ⁸ H01B12/10, H01B13/00		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
I P C	H01B12/00-13/00	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1990年 日本国公開実用新案公報 1971-1990年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 62-283505 (住友電気工業株式会社), 9. 12月. 1987 (09. 12. 87) (ファミリーなし)	14, 16, 18
X	JP, A, 62-211358 (藤倉電線株式会社), 17. 9月. 1987 (17. 09. 87) (ファミリーなし)	1, 22-25
X	JP, A, 62-110208 (住友電気工業株式会社), 21. 5月. 1987 (21. 05. 87) (ファミリーなし)	1-3, 5-6, 13
X	JP, A, 62-110207 (工業技術院長), 21. 5月. 1987 (21. 05. 87) (ファミリーなし)	1-2, 4, 13
X	JP, A, 61-232510 (古河電気工業株式会社), 16. 10月. 1986 (16. 10. 86) (ファミリーなし)	29-31
X	JP, A, 61-174366 (住友電気工業株式会社),	29-31
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 19. 07. 90	国際調査報告の発送日 27.08.90	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 野 田 陽 男	5 6 8 9 3 6

第2ページから続く情報

	(Ⅱ欄の続き)	
	6. 8月. 1986 (06. 08. 86) (ファミリーなし)	
X	JP, A, 61-174365 (住友電気工業株式会社), 6. 8月. 1986 (06. 08. 86) (ファミリーなし)	29, 31
X	US, A, 4414428 (テレダイン・インダストリーズ・ インコーポレーテッド), 8. 11月. 1983 (08. 11. 83) & AT, A, 8200341 & BE, A, 891934 & BR, A, 8200492 & CA, A, 1170407	1-3, 13, 19, 21-23

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

- ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
- ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
- ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a) 第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

- ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
- ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
- ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
- ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。

Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の カテゴリー	引用文献名及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
	& OH, A, 645043 & DE, A, 3203222 & DE, C, 3203222 & FR, A, 2499299 & GB, A, 2092043 & GB, B, 2092043 & IT, A, 1149526 & JP, A, 57-147807 & SE, A, 8200383 & SE, B, 455427	
X	JP, B2, 55-39845 (工業技術院長), 14. 10月. 1980 (14. 10. 80) & JP, A, 51-126789	1-3, 5-6, 13
X	JP, B2, 52-5239 (株式会社 日立製作所), 10. 2月. 1977 (10. 02. 77) & JP, A, 48-81497	1-3, 5-6, 11-13
E	JP, A, 2-148517 (古河電気工業株式会社), 7. 6月. 1990 (07. 06. 90)	1-7, 11-18